

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月 7日

出願番号
Application Number: 特願2003-271377
[ST. 10/C]: [JP2003-271377]

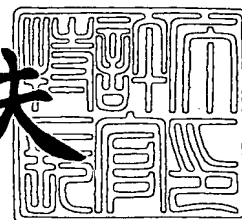
出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



2004年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3023618

【書類名】 特許願
【整理番号】 P045240
【提出日】 平成15年 7月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/00 503

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
社内
【氏名】 因埜 紀文

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 38329
【出願日】 平成15年 2月17日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

親水性表面を有する支持体上に、反応性基を有する疎水性化合物を内包するマイクロカプセル、光熱変換剤、およびマイクロカプセル外に前記疎水性化合物と反応可能な反応性基を有する水溶性化合物を含有する画像形成層を有する感熱性平版印刷版。

【請求項 2】

前記疎水性化合物が有する反応性基が、エポキシ基またはビニルオキシ基であり、前記水溶性化合物が有する反応性基が、エポキシ基またはビニルオキシ基であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷版。

【請求項 3】

前記疎水性化合物が有する反応性基および前記水溶性化合物が有する反応性基が、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷版。

【請求項 4】

前記水溶性化合物の分子量が 2000 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の感熱性平版印刷版。

【書類名】明細書

【発明の名称】感熱性平版印刷版

【技術分野】

【0001】

本発明は、デジタルデータに基づいた赤外線露光による画像記録後、印刷機上現像による製版が可能な感熱性平版印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、平版印刷版の作製は、中間材料であるリスフィルムを介して印刷版材に露光するシステムで行われてきた。しかし、近年の印刷分野におけるデジタル化の急速な進展とともに、印刷版作製工程は、コンピュータに入力し編集されたデジタルデータを印刷版材に直接出力するCTPシステムに変わりつつある。さらに、一層の工程合理化を目指して、露光後、現像処理することなしに、そのまま印刷が行える現像処理不要の平版印刷版材が開発されている。

【0003】

処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷版材を印刷機の版胴に装着し、版胴を回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷機上で画像形成層の未露光部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷版材を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像が完了する方式である。このような機上現像に適した平版印刷版材は、湿し水やインキ溶剤に可溶な画像形成層を有することが必要とされ、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性のため、赤外線レーザー感光性であることが好ましい。

【0004】

上記の機上現像可能な平版印刷版材として、例えば、特許文献1（特許第2938397号明細書参照）には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた親水性画像形成層を親水性支持体上に設けた感熱性平版印刷版が記載されている。この感熱性平版印刷版では、赤外線レーザー露光による熱で画像形成層中の熱可塑性疎水性重合体微粒子が融着合体して親油性画像部を形成する。そのまま印刷機の版胴に版を取り付けて印刷を開始すると、先ず未露光部が湿し水及び／又はインキにより除去され、すなわち機上現像され、さらに印刷を続けると良好な印刷物が得られる。

【0005】

また、特許文献2（特開2001-277740号公報参照）には、熱反応性化合物を含有するマイクロカプセルを用いて耐刷性を改良した機上現像型の感熱性平版印刷版が記載されている。

【0006】

また、特許文献3（特開2002-29162号公報参照）には、ビニルオキシ基を有する化合物を内包するマイクロカプセル、親水性樹脂及び酸前駆体を含有する画像形成層を有する機上現像型の感熱性平版印刷版によって、良好な耐刷性が得られることが記載されている。

【0007】

また、特許文献4（特開2002-46361号公報参照）には、エポキシ基を有する化合物を内包するマイクロカプセル、親水性樹脂及び酸前駆体を含有する画像形成層を有する機上現像型の感熱性平版印刷版によって、良好な耐刷性が得られることが記載されている。

【0008】

さらに、特許文献5（特開2002-137562号公報参照）には、ラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセル、親水性樹脂及び感熱性ラジカル発生剤を含有する画像形成層を有する機上現像型の感熱性平版印刷版によって、良好な耐刷性が得られることが記載されている。

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2002-29162号公報

【特許文献4】特開2002-46361号公報

【特許文献5】特開2002-137562号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、上記の技術による感熱性平版印刷版には、耐刷性は向上したが、まだ機上現像性が不十分で、地汚れが発生しやすい問題があった。本発明の目的は、この問題を解決することである。すなわち、機上現像性に優れ、地汚れが生じにくく、しかも高耐刷の感熱性平版印刷版を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の通りである。

1. 親水性表面を有する支持体上に、反応性基を有する疎水性化合物を内包するマイクロカプセル、光熱変換剤、およびマイクロカプセル外に前記疎水性化合物と反応可能な反応性基を有する水溶性化合物を含有する画像形成層を有する感熱性平版印刷版。

【0011】

2. 前記疎水性化合物が有する反応性基が、エポキシ基またはビニルオキシ基であり、前記水溶性化合物が有する反応性基が、エポキシ基またはビニルオキシ基であることを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷版。

【0012】

3. 前記疎水性化合物が有する反応性基および前記水溶性化合物が有する反応性基が、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基であることを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷版。

【0013】

4. 前記水溶性化合物の分子量が2000以下であることを特徴とする前記1から前記3のいずれかに記載の感熱性平版印刷版。

【0014】

本発明は、画像形成層に機上現像性を向上するために添加される水溶性化合物に反応性をもたせることによって、従来の機上現像性の向上は耐刷性の劣化となる問題を克服し、機上現像性の向上と耐刷性の向上を両立させたものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、デジタルデータに基づいた赤外線走査露光による画像記録が可能であり、機上現像性に優れ、地汚れが生じにくく、しかも高耐刷の感熱性平版印刷版を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

【画像形成層】

本発明の感熱性平版印刷版の画像形成層は、反応性基を有する疎水性化合物を内包するマイクロカプセル、光熱変換剤、およびマイクロカプセル外に前記疎水性化合物と反応可能な反応性基を有する水溶性化合物を含有する。

【0017】

(水溶性化合物)

本発明の特徴である水溶性化合物が有する反応性基としては、酸により架橋可能な反応性基、例えばカチオン重合性基、開環重合性基など、およびラジカルにより重合可能な反応性基(ラジカル重合性基)などを挙げることができる。

酸により架橋可能なカチオン重合性基および開環重合性基としては、例えば、脂肪族オ

レフィン、スチレン類、ビニルエーテル類、N-ビニル化合物、アセチレン誘導体、環状エーテル、環状サルファイド、環状イミン、環状ホルマール等の残基が挙げられる。なかでも、ビニルオキシ基及びエポキシ基を好適なものとして挙げるができる。

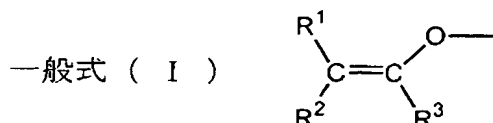
ラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和基、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基などが挙げられる。

【0018】

本発明における上記ビニルオキシ基としては、一般式 (I) で示されるものが好ましい。

【0019】

【化1】



【0020】

式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、同一又は異なってもよい。また、それらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。

【0021】

更に詳しくは、一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかがアリール基の場合、そのアリール基は一般に6～20個の炭素原子を有し、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルメルカプト基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子等により置換されていてよい。 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかがアルキル基又はアルケニル基の場合には、一般に炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状又は脂環状の炭素鎖のものであり、かつハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基等により置換されていてよい。更に R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれか2つが結合してビニル基の炭素原子と共に環を形成している場合には、それは通常、炭素数3～8、好ましくは5～6の飽和又は不飽和の環である。

【0022】

本発明においては、一般式 (I) で示されるビニルオキシ基のうち、より好ましいのは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちいずれか一つがメチル基又はエチル基で、残りが水素原子であるビニルオキシ基、特に好ましいのは R^1 、 R^2 及び R^3 がすべて水素原子であるビニルオキシ基 (ビニルエーテル基) である。

【0023】

本発明の水溶性化合物は、上記反応性基を分子中の主鎖、側鎖または末端に有し、露光による発熱でマイクロカプセル外に滲出した疎水性化合物と反応する。

本発明の反応性基を有する水溶性化合物 (以下では水溶性反応性化合物とも呼ぶ) は、上記反応性基を1分子中に2個以上有するものであることがより好ましい。

また、本発明の水溶性反応性化合物は、機上現像性向上および反応性の点から、分子量が2000以下であることが好ましく、1000以下がより好ましい。

【0024】

かかる水溶性反応性化合物としては、例えば、多価アルコール (例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ソルビタン、ソルビトール等)、およびこれら多価アルコールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加したエチレンオキシド鎖 (以下ではEOと略記することもある) 及び/又はプロピレンオキシド鎖を有する多価アルコールの末端を、グリシジルエーテル、ビニルエーテル、アリルエーテル、アクリル酸

エステル、メタクリル酸エステル等に変性した化合物が挙げられる。

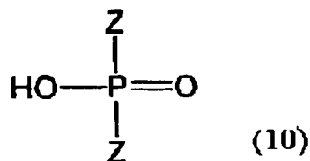
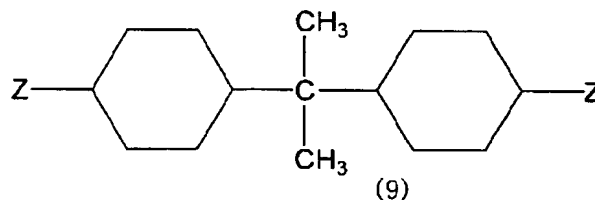
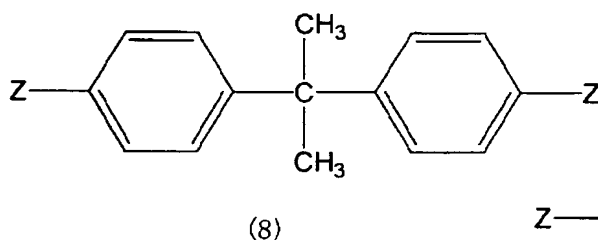
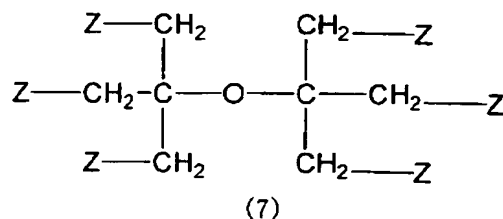
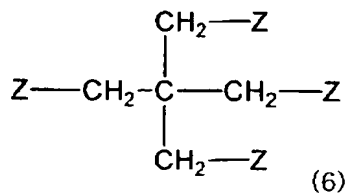
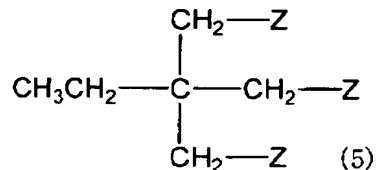
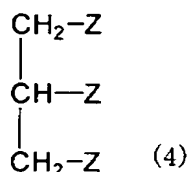
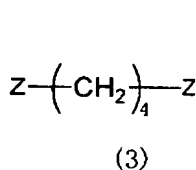
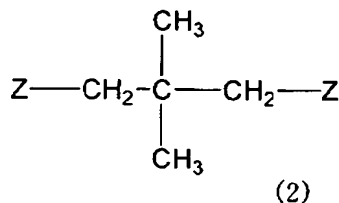
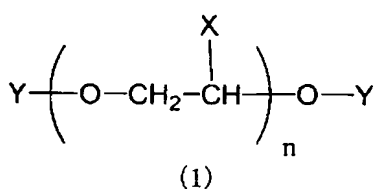
また、エチレンオキシド鎖及び／又はプロピレンオキシド鎖を有するジアルコールの片末端を、グリシジルエーテル、ビニルエーテル、アリルエーテル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等に変性したアルコールとリン酸のモノエステル又はジエステルも好適な化合物として挙げられる。

【0025】

本発明に好適な水溶性反応性化合物の具体例として下記の化合物が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0026】

【化2】



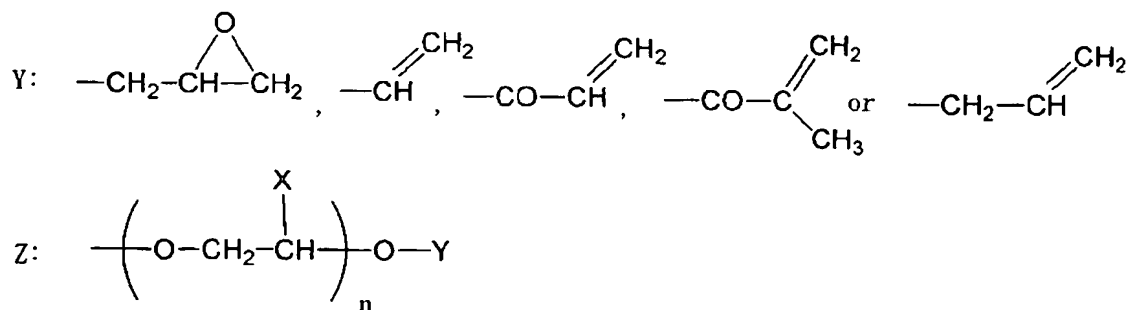
【0027】

ここで、Xは、水素原子またはメチル基を表し、YおよびZは、下記の構造を表し、分子内で各々異なっても、同じでも良い。また、分子内のY及びZの一部は、OH基であっ

ても良い。nは、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の数を表し、分子内の各々の置換基のnの合計が、0または1～40の整数であることが好ましい。より好ましくは20以下である。

【0028】

【化3】



【0029】

上記水溶性反応性化合物は、必要に応じて、二種類以上を併用することもできる。水溶性反応性化合物の画像形成層への添加量は、画像形成層全固形分の0.1～15質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。この範囲内で、耐刷性を劣化させず機上現像性を向上できる。

【0030】

(マイクロカプセル)

本発明に用いられるマイクロカプセルに内包される反応性基を有する疎水性化合物は、前記の酸により架橋可能な反応性基、例えばカチオン重合性基、開環重合性基など、およびラジカルにより重合可能な反応性基（ラジカル重合性基）などの反応性基を有する疎水性化合物である。この疎水性化合物が有する反応性基としては、なかでも、ビニルオキシ基およびエポキシ基がより好ましい。また、ラジカル重合性のエチレン性不飽和基も好ましい。

【0031】

本発明の疎水性化合物としては、一般式(I)で示されるビニルオキシ基を2個以上含有する化合物が好ましい。ビニルオキシ基が2個以上あると有効に架橋することができる。また、これらは大気圧下で60℃以上の沸点を有する化合物であり、より好ましい化合物としては、ビニルエーテル基を有する下記一般式(II)又は(III)で示す化合物が挙げられる。

【0032】

一般式(II) $A - [-O - (R^4 - O)_n - CH=CH_2]_m$

一般式(III) $A - [-B - R^4 - O - CH=CH_2]_m$

【0033】

ここで、Aはm価のアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示し、Bは $-CO-O-$ 、 $-NHCOO-$ 又は $-NHCONH-$ を示し、 R^4 は炭素数1～10の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、nは0又は1～10の整数、mは2～6の整数を示す。

【0034】

一般式(II)で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Color Journal, 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、すなわち、多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0035】

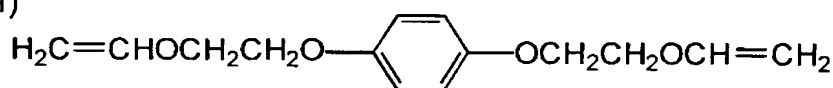
具体例としてエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサングリコールジビニルエ

ーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル、1, 2-ジ(ビニルエーテルメトキシ)ベンゼン、1, 2-ジ(ビニルエーテルエトキシ)ベンゼン、並びに以下の構造式(M-1)~(M-41)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

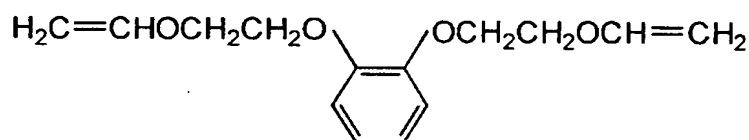
【0036】

【化4】

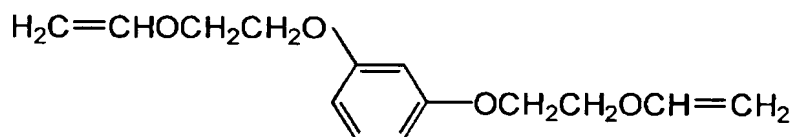
(M-1)



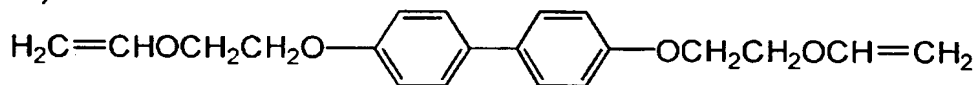
(M-2)



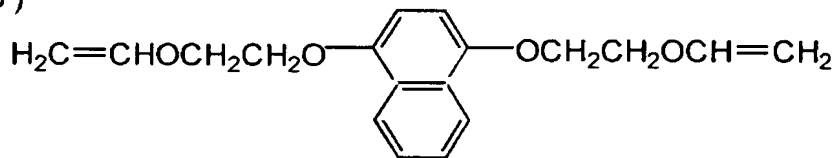
(M-3)



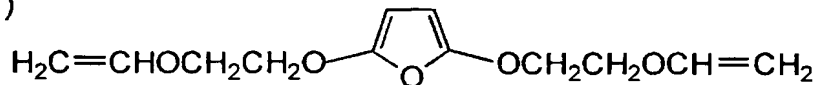
(M-4)



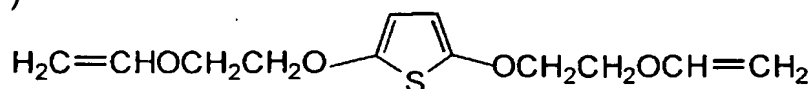
(M-5)



(M-6)



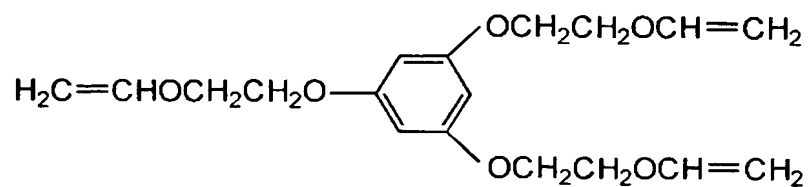
(M-7)



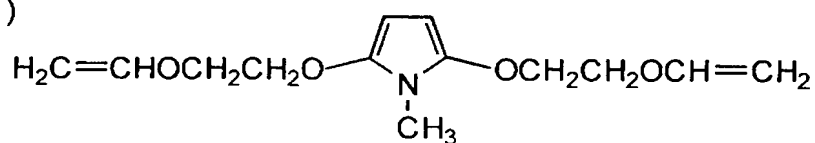
【0037】

【化 5】

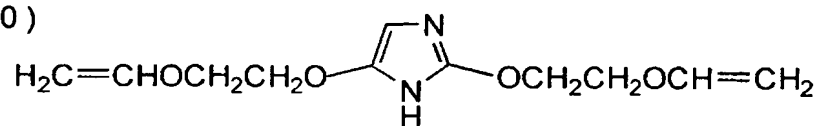
(M-8)



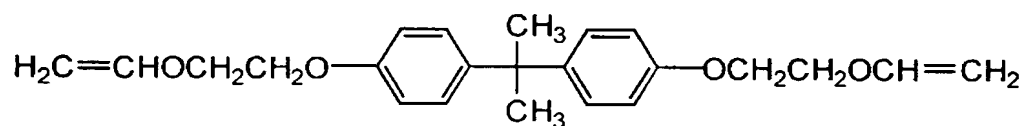
(M-9)



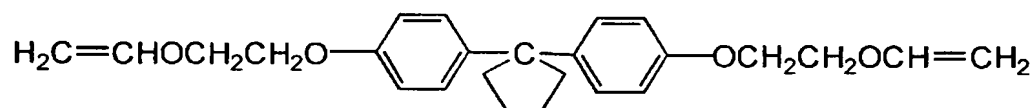
(M-10)



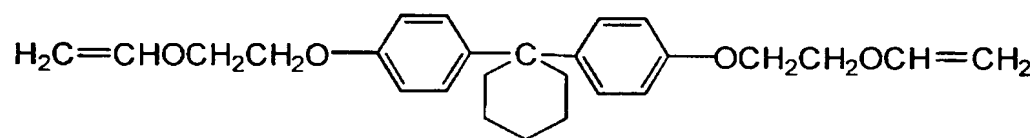
(M-11)



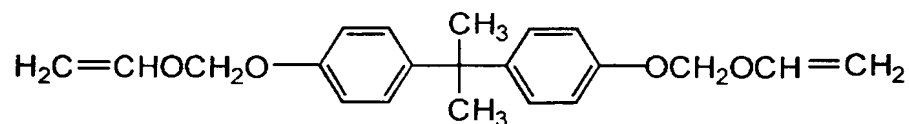
(M-12)



(M-13)



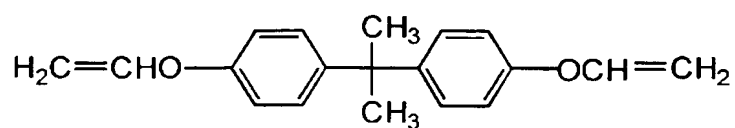
(M-14)



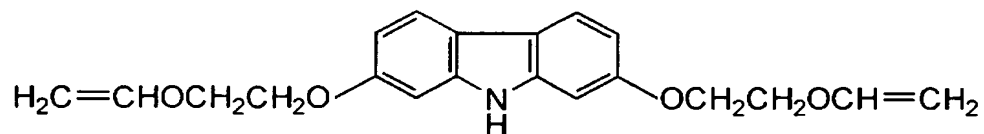
【 0 0 3 8 】

【化 6】

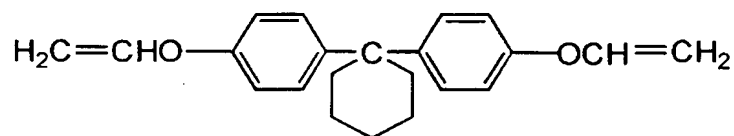
(M-15)



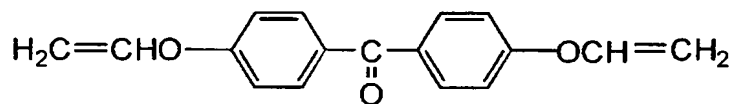
(M-16)



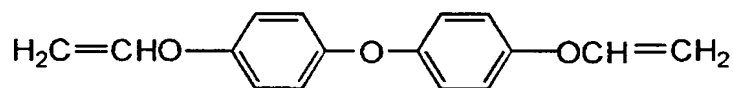
(M-17)



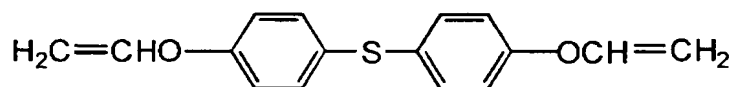
(M-18)



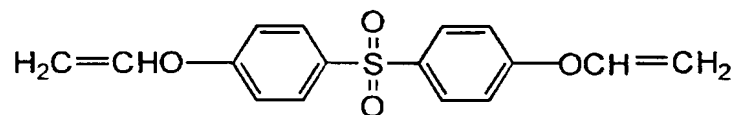
(M-19)



(M-20)



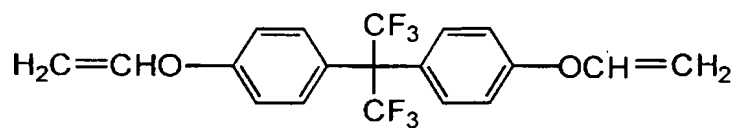
(M-21)



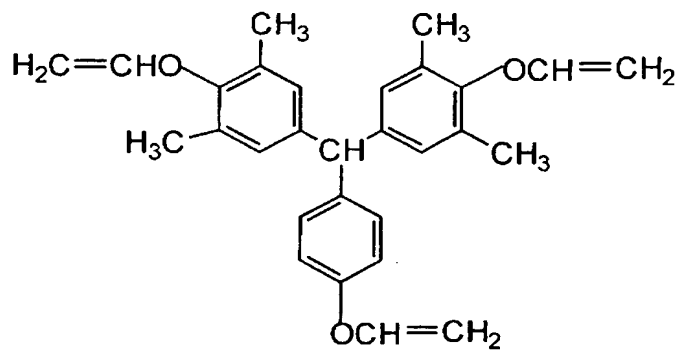
【0039】

【化 7】

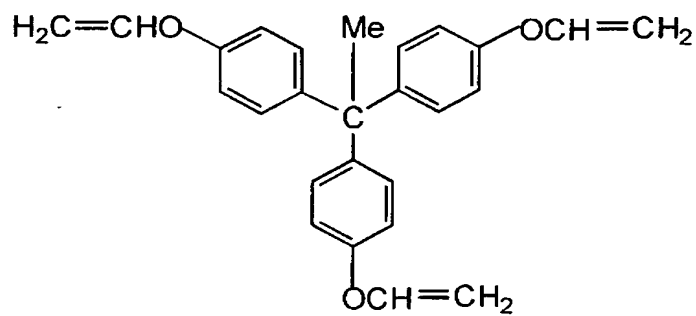
(M-22)



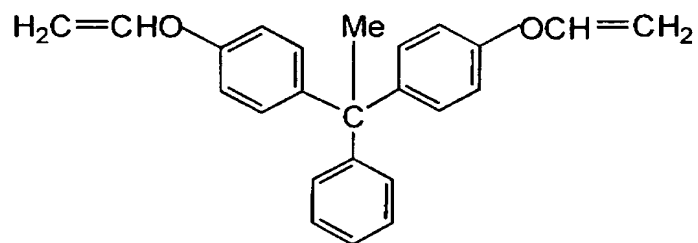
(M-23)



(M-24)



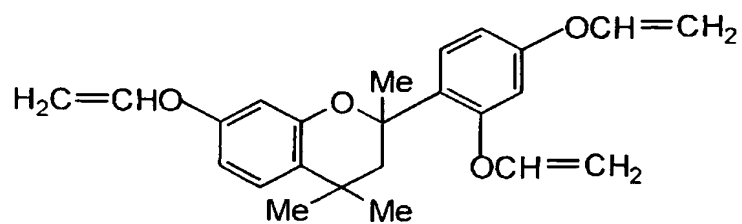
(M-25)



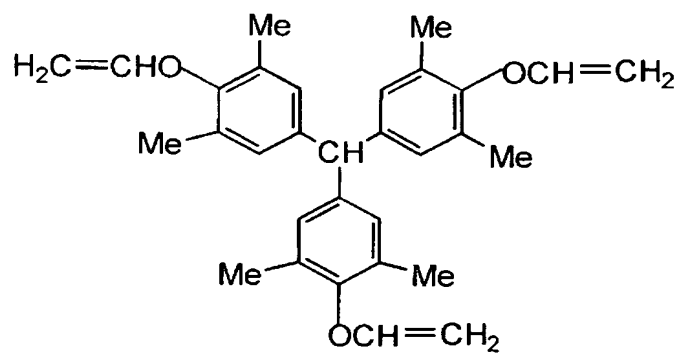
【 0 0 4 0 】

【化 8】

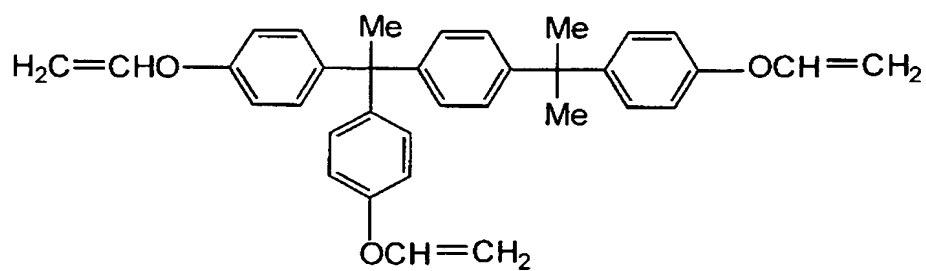
(M-26)



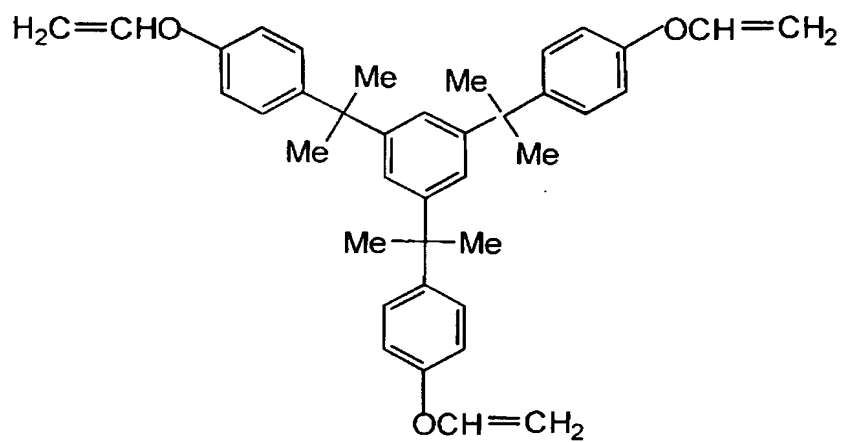
(M-27)



(M-28)



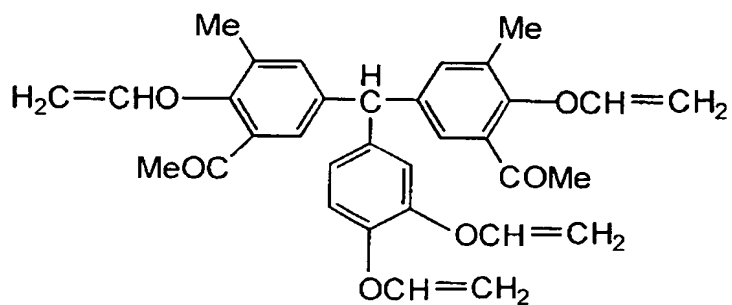
(M-29)



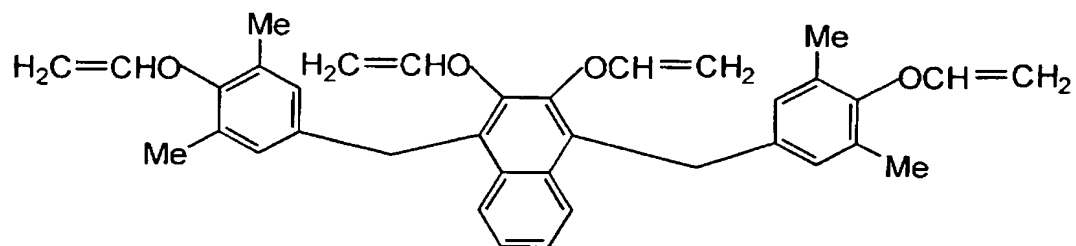
【0041】

【化 9】

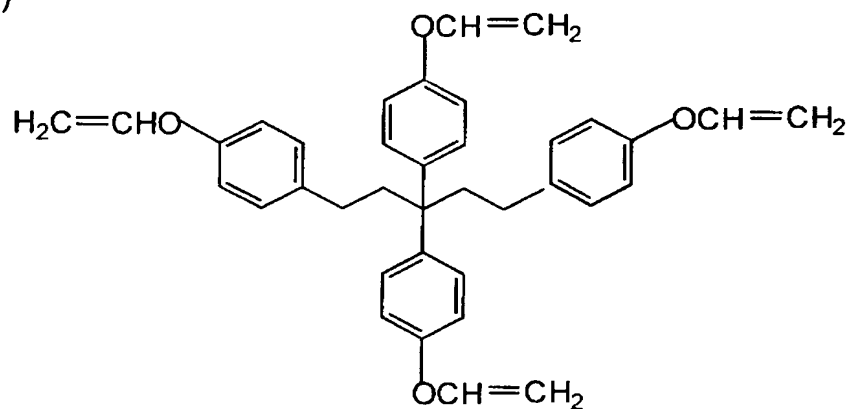
(M-30)



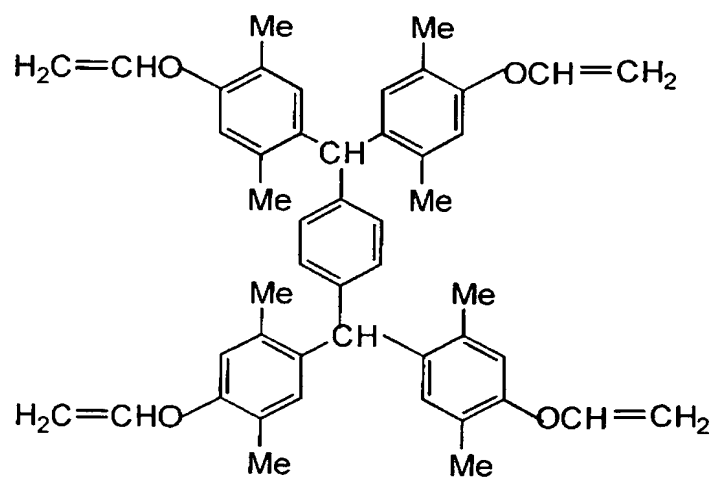
(M-31)



(M-32)



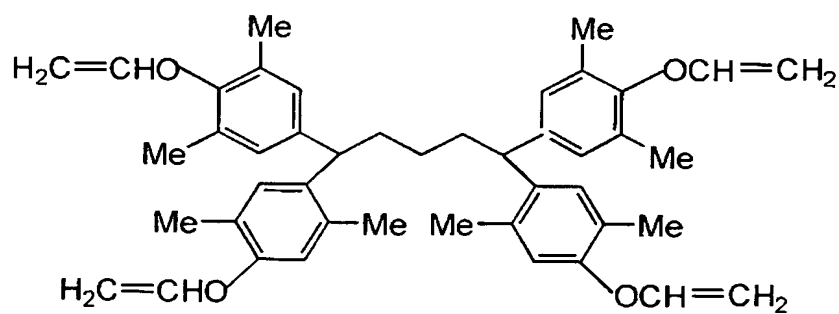
(M-33)



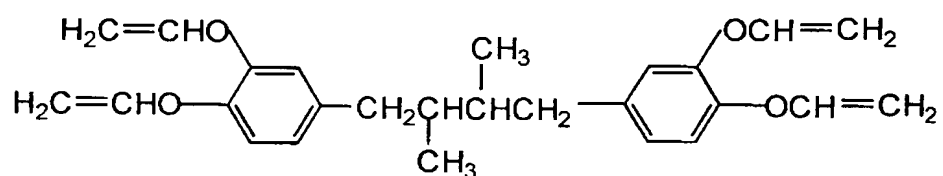
【0042】

【化 10】

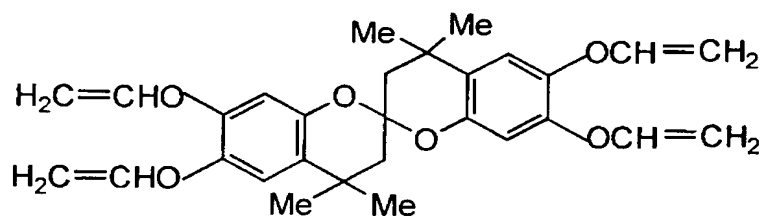
(M-34)



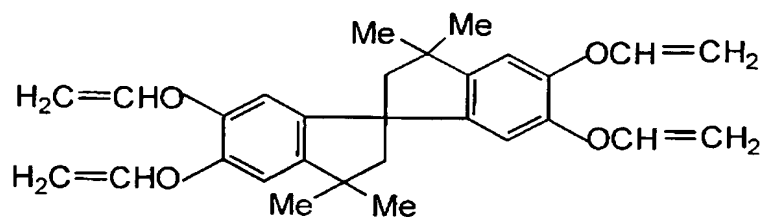
(M-35)



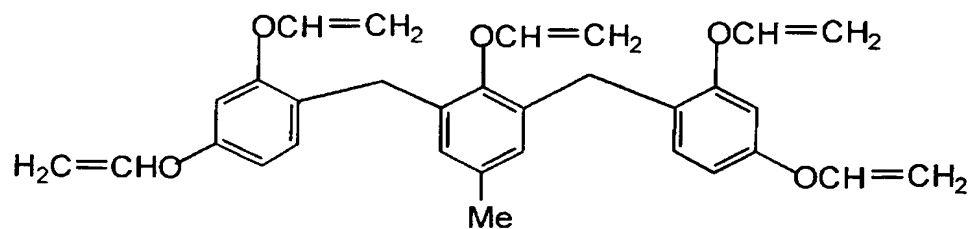
(M-36)



(M-37)



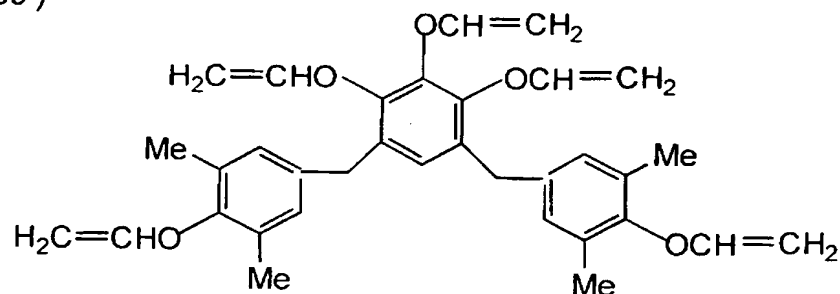
(M-38)



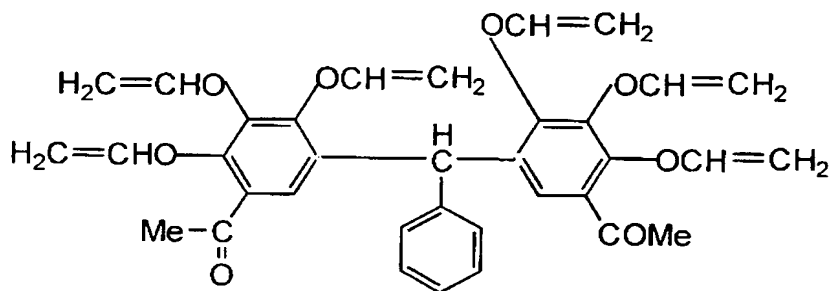
【0043】

【化 11】

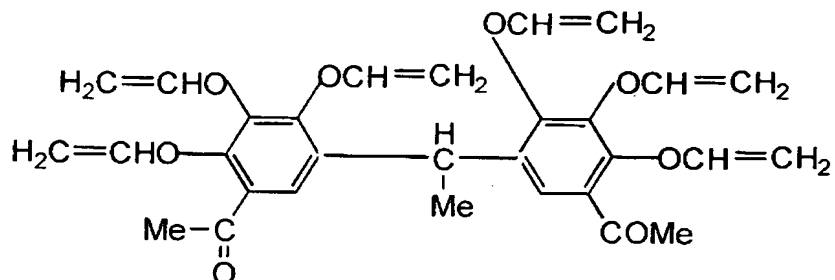
(M-39)



(M-40)



(M-41)



【0044】

一方、一般式 (III) で示される化合物のうち例えばBがC O-O-の場合は多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。具体的にはテレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

更に本発明において好適に用いられるビニルオキシ基含有化合物としては、下記一般式 (IV)、(V) 又は (VI) 等で示される活性水素を有するビニルオキシ化合物と、イソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるビニルオキシ基含有化合物を挙げることができる。

【0046】

一般式 (IV) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$

一般式 (V) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^5-\text{COOH}$

一般式 (VI) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^5-\text{NH}_2$

【0047】

ここでR⁵は炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキレン基を示す。イソシアナート基

を含有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック（大成社刊、1981年発行）に記載の化合物を用いることができる。

【0048】

具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの2量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。

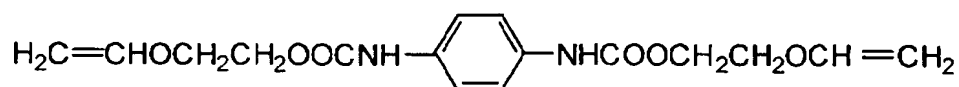
【0049】

上記イソシアナート基含有化合物と、活性水素含有ビニルオキシ基含有化合物とを反応させることにより、末端にビニルオキシ基を持つ種々の化合物ができる。そのようにして合成された本発明に使用される疎水性化合物の例を以下に列举するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

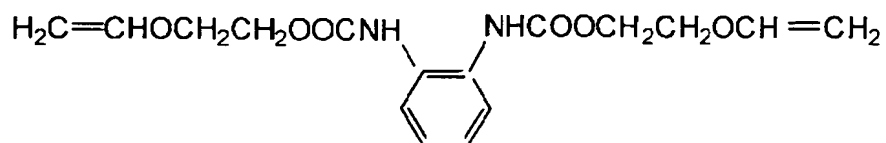
【0050】

【化 12】

(M-42)



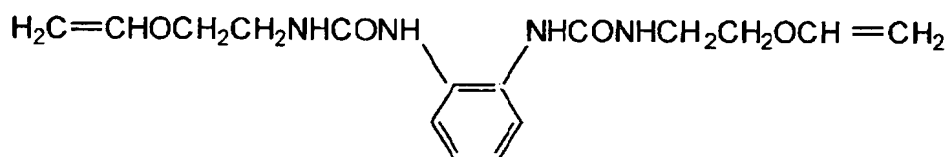
(M-43)



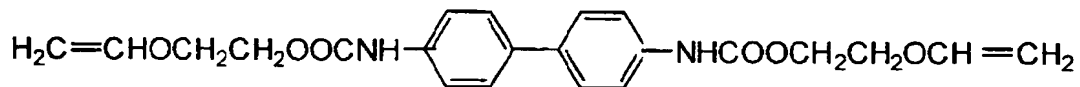
(M-44)



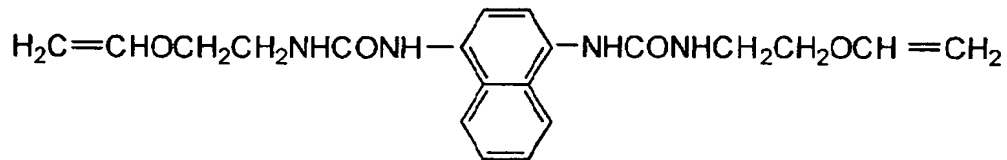
(M-45)



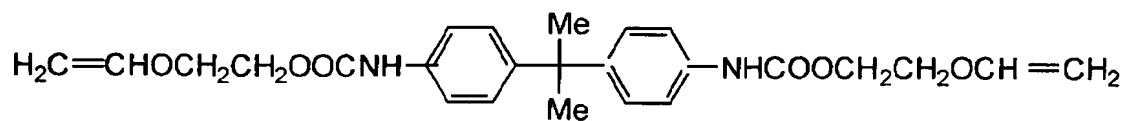
(M-46)



(M-47)



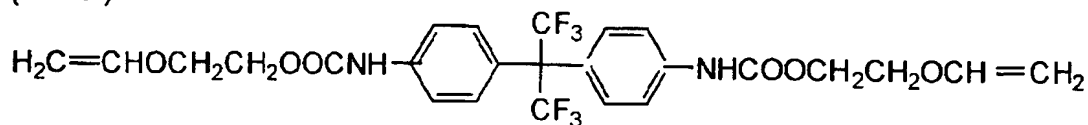
(M-48)



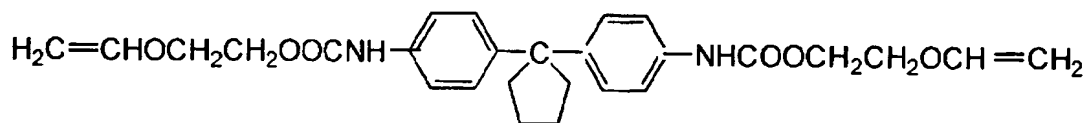
【0051】

【化 13】

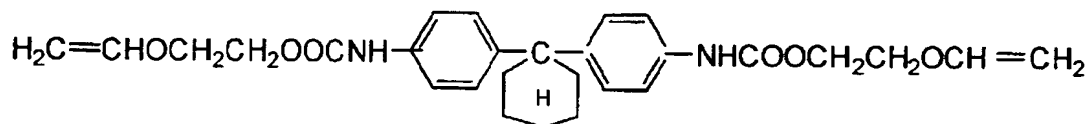
(M-49)



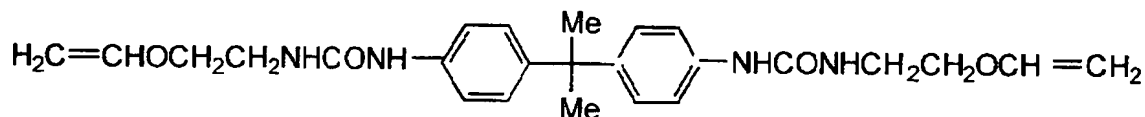
(M-50)



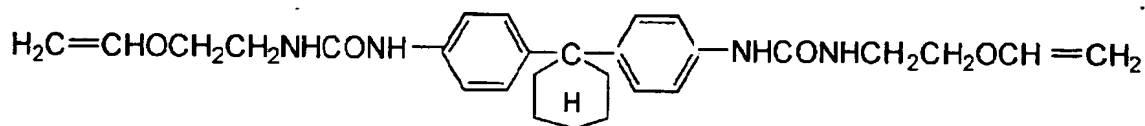
(M-51)



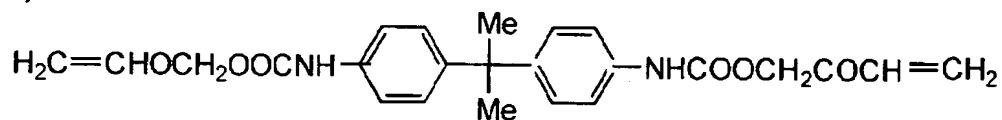
(M-52)



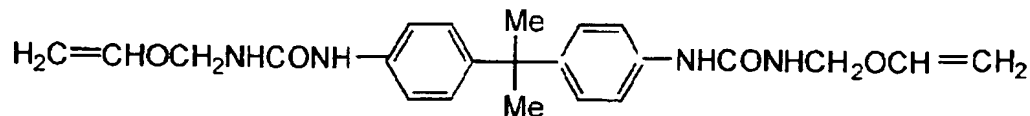
(M-53)



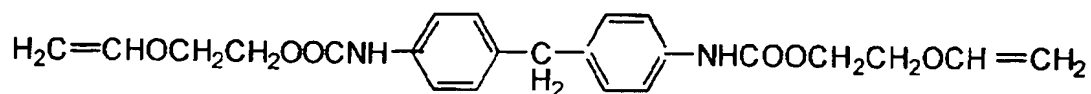
(M-54)



(M-55)



(M-56)



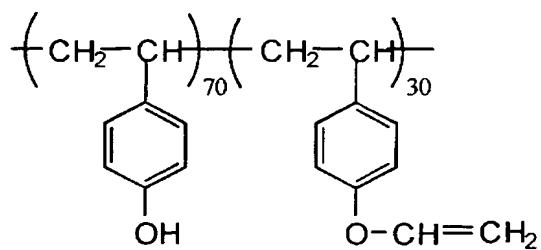
【0052】

更に本発明の疎水性化合物として用いられる化合物として、側鎖にビニルオキシ基を有するポリマーを挙げることができる。具体例としては、下記のポリマーが挙げられる。

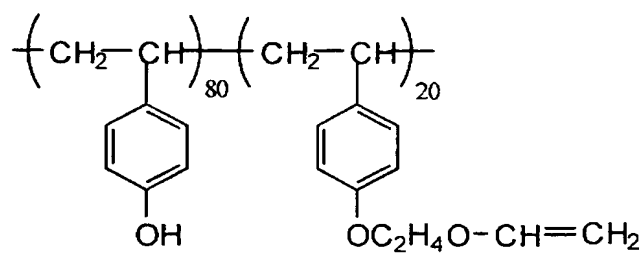
【0053】

【化 14】

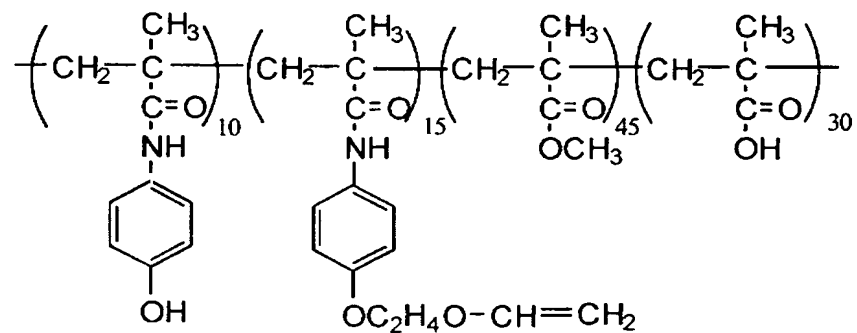
(P-1)



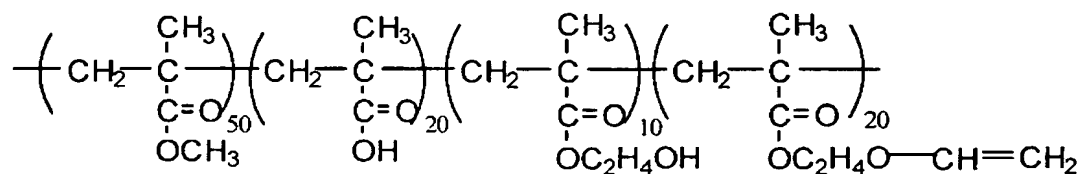
(P-2)



(P-3)

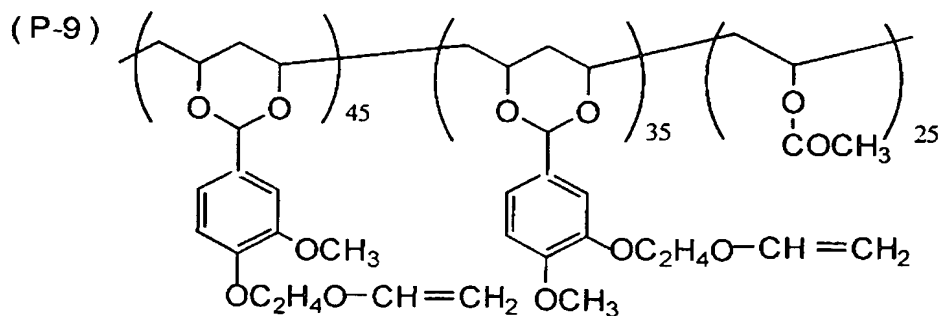
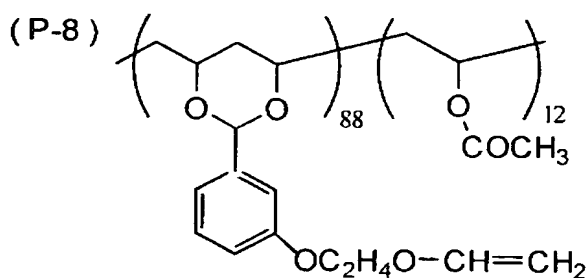
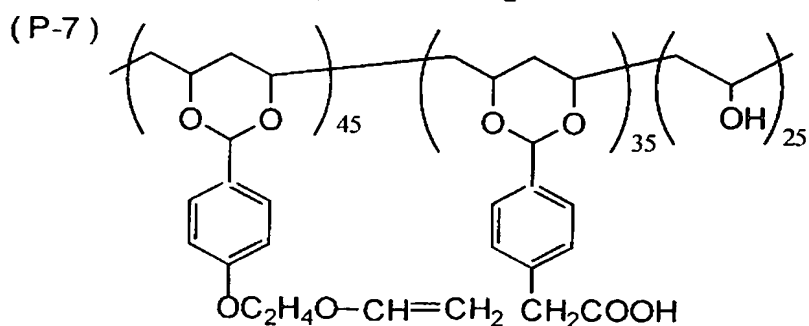
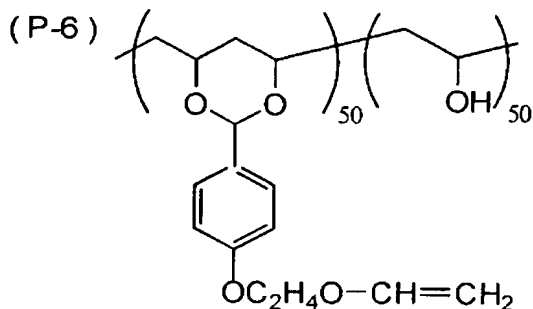
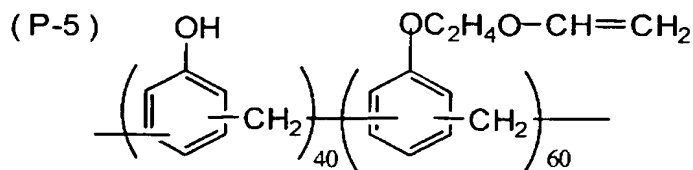


(P-4)



【0054】

【化 15】



【0055】

本発明に用いられるエポキシ基を有する疎水性化合物として、多価アルコールや多価フェノールなどとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル化合物又はそのプレポリマー、更に、アクリル酸又はメタクリ酸グリシジルの重合体又は共重合体等を挙げることができる。なかでも、エポキシ基を2個以上有する化合物が好ましい。

【0056】

好適な化合物の具体例としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエー

テル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レソルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビフェニル型ビスフェノールのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等、更に、メタクリ酸メチル／メタクリ酸グリシジル共重合体、メタクリ酸エチル／メタクリ酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

【0057】

上記化合物の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート1001（分子量約900、エポキシ当量450～500）、エピコート1002（分子量約1600、エポキシ当量600～700）、エピコート1004（約1060、エポキシ当量875～975）、エピコート1007（分子量約2900、エポキシ当量2000）、エピコート1009（分子量約3750、エポキシ当量3000）、エピコート1010（分子量約5500、エポキシ当量4000）、エピコート1100L（エポキシ当量4000）、エピコートYX31575（エポキシ当量1200）、住友化学（株）製のスミエポキシESC N-195XHN、ESC N-195XL、ESC N-195XF等を挙げることができる。

【0058】

本発明に用いられるラジカル重合性基を有する疎水性化合物としては、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも2個以上有する化合物を好適なものとして挙げられる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定せずに用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又は重合体や共重合体などの化学的形態をもつ。それらは単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。重合体や共重合体を用いる場合には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和二重結合を重合時に導入してもよいし、重合後に高分子反応を利用して導入してもよい。

【0059】

例として、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）、そのエステル及びアミドが挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミドが挙げられる。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又は不飽和カルボン酸アミドと、単官能もしくは多官能イソシアナート又はエポキシドとの付加反応物、及び、単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

【0060】

また、イソシアナート基やエポキシ基などの親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能のアルコール、アミン及びチオールとの付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能アルコール、アミン及びチオールとの置換反応物も好適である。また別の好適な例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸又はクロロメチルスチレンに置き換えた化合物を挙げることができる。

【0061】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチ

ロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0062】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0063】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0064】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0065】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0066】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0067】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0068】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミド系モノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0069】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。また、イソシアネートと水酸

基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(VII)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0070】

一般式(VII) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{01})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{02})\text{OH}$
(ただし、 R^{01} 及び R^{02} は、H又は CH_3 を示す。)

【0071】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の各公報記載のエチレンオキシド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いてもよい。

【0072】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の各公報に記載されている特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、場合により、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0073】

上記の反応性基を有する化合物をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、英国特許第990443号、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライイング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。マイクロカプセル壁に反応性基を有する化合物を導入しても良い。

【0075】

本発明においては、酸により架橋する化合物とラジカル重合性化合物を両方同時に用いることもできる。その場合、酸により架橋する性化合物とラジカル重合性化合物を別々のマイクロカプセルに含有させてもよいし、これらの化合物を同じマイクロカプセルに含有させてもよい。

【0076】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましいが、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0077】

このようなマイクロカプセルは、カプセル同志が熱により合体してもよいし、合体しなくとも良い。要は、マイクロカプセル内包物のうち、熱によりカプセル表面もしくはマイクロカプセル外に滲み出したもの、又は、マイクロカプセル壁に浸入したものが、熱により化学反応を起こせば良い。添加された親水性樹脂又は添加された低分子化合物と反応してもよい。また2種類以上のマイクロカプセルに、それぞれ異なる官能基で互いに熱反応するような官能基をもたせることによって、マイクロカプセル同士を反応させてもよい。従って、熱によってマイクロカプセル同士が、熱で溶融合体することは画像形成上好ましいことであるが、必須ではない。

【0078】

上記マイクロカプセルの画像形成層への添加量は、固形分換算で、画像形成層固形分の5.0質量%以上が好ましく、70～98質量%がより好ましい。この範囲内で、良好な画像形成ができ、良好な耐刷性が得られる。

【0079】

本発明の画像形成層にマイクロカプセルを含有させる場合には、内包物が溶解し、かつ壁材が膨潤する溶剤をマイクロカプセル分散媒中に添加することができる。このような溶剤によって、内包された反応性基を有する化合物の、マイクロカプセル外への拡散が促進される。このような溶剤としては、マイクロカプセル分散媒、マイクロカプセル壁の材質、壁厚及び内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択することができる。例えば架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類などが好ましい。

【0080】

具体的化合物としては、メタノール、エタノール、第3ブタノール、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、γ-ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどがあるが、これらに限られない。またこれらの溶剤を2種以上用いても良い。マイクロカプセル分散媒には溶解しないが、前記溶剤を混合すれば溶解する溶剤も用いることができる。

【0081】

このような溶剤の添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、通常、塗布液の5～95質量%が有効であり好ましい範囲は、10～90質量%、より好ましい範囲は15～85質量%である。

【0082】

(光熱変換剤)

本発明の画像形成層には、感度を高めるため、光を熱に変換する機能の光熱変換剤が含有される。光熱変換剤としては、赤外線、中でも近赤外線(波長700～2000nm)を吸収する物質であればよく、種々の公知の顔料、染料又は色素、及び金属微粒子を用いることができる。

【0083】

例えば、特開 2 0 0 1 - 3 0 1 3 5 0 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 3 7 5 6 2 号公報、日本印刷学会誌、3 8 卷 3 5 ~ 4 0 頁 (2 0 0 1) 「新イメージング材料、2. 近赤外線吸収色素」等に記載の顔料、染料又は色素、及び金属微粒子が好適に用いられる。顔料及び金属微粒子は、必要に応じて、公知の表面処理を施したものをを用いることができる。

【 0 0 8 4 】

染料又は色素として、より具体的には、米国特許第 4 7 5 6 9 9 3 号明細書、同第 4 9 7 3 5 7 2 号明細書、特開平 1 0 - 2 6 8 5 1 2 号、同 1 1 - 2 3 5 8 8 3 号、特公平 5 - 1 3 5 1 4 号、同 5 - 1 9 7 0 2 号、特開 2 0 0 1 - 3 4 7 7 6 5 号等の各公報に記載のシアニン色素、ポリメチン色素、アゾメチン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム及びチオピリリウム塩系染料、ジチオール金属錯体、フタロシアニン色素等が挙げられる。特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、フタロシアニン色素が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

顔料としては、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。中でもカーボンブラックが好適である。

【 0 0 8 6 】

金属微粒子としては A g 、 A u 、 C u 、 S b 、 G e 及び P b の微粒子が好ましく、A g 、 A u 及び C u の微粒子がより好ましい。

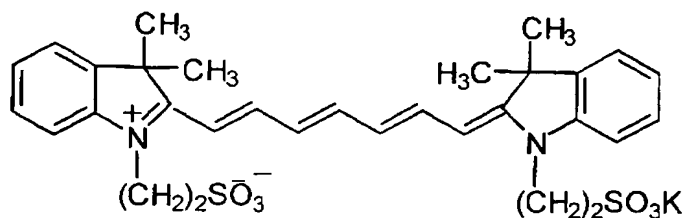
【 0 0 8 7 】

光熱変換剤を画像形成層に添加する場合、マイクロカプセルに含有した形で添加してもよいし、マイクロカプセル外の親水性媒質中に添加してもよい。以下に、特に好適な光熱変換剤の具体例を示すが、これらに限定されない。(I R - 1) ~ (I R - 1 2) は、親水性媒質中に添加するのに好適な親水性の光熱変換剤であり、(I R - 2 1) ~ (I R - 3 0) は、マイクロカプセル中に含有させるのに好適な親油性の光熱変換剤である。

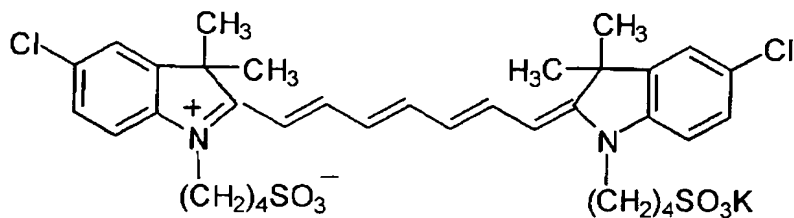
【 0 0 8 8 】

【化 16】

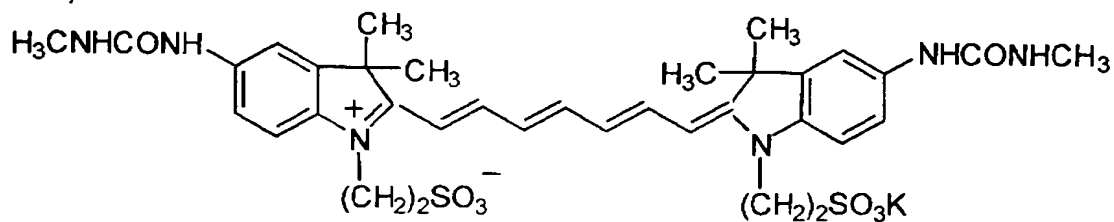
(IR-1)



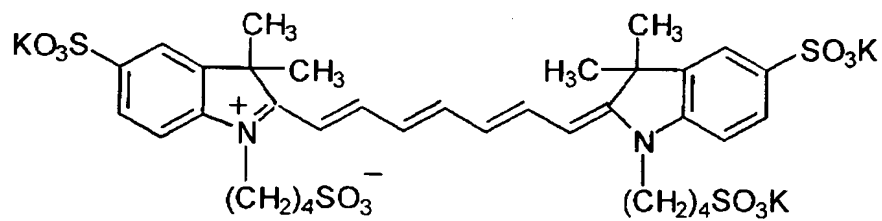
(IR-2)



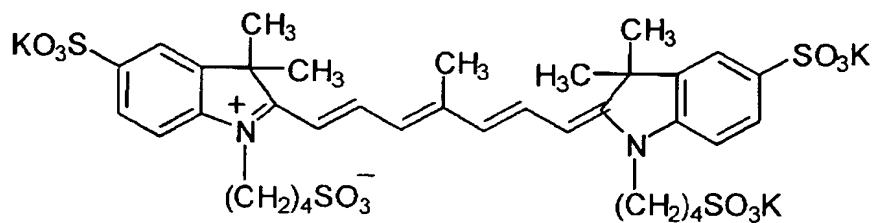
(IR-3)



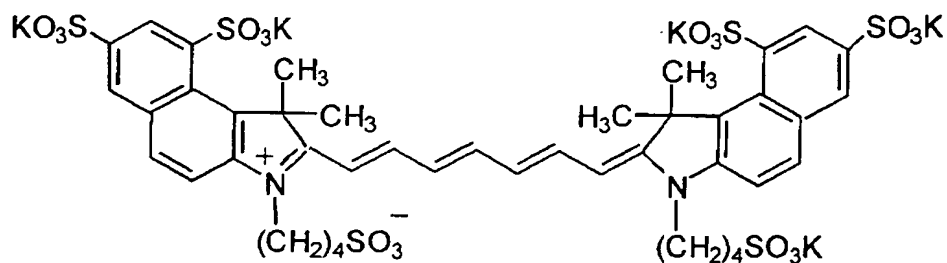
(IR-4)



(IR-5)



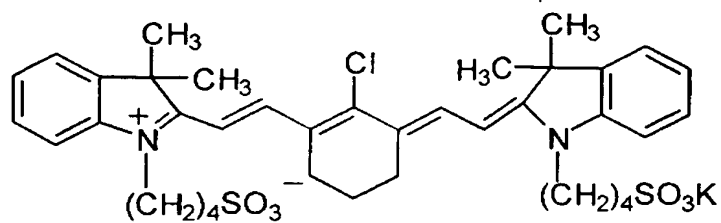
(IR-6)



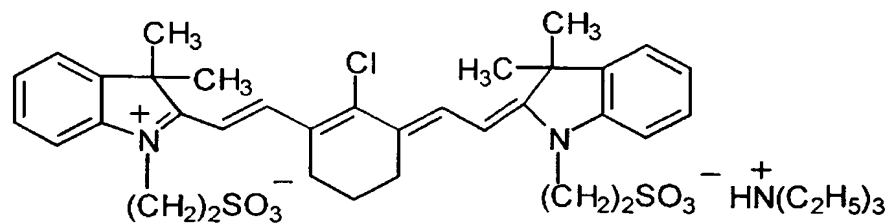
【0089】

【化 17】

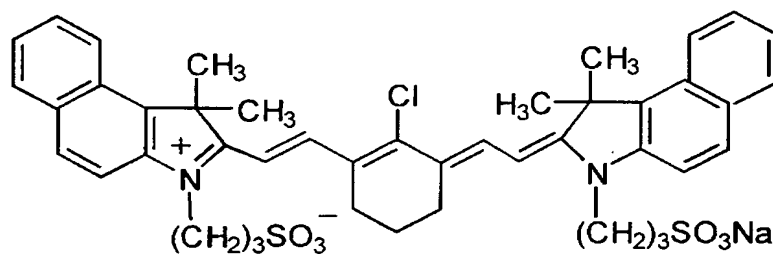
(IR-7)



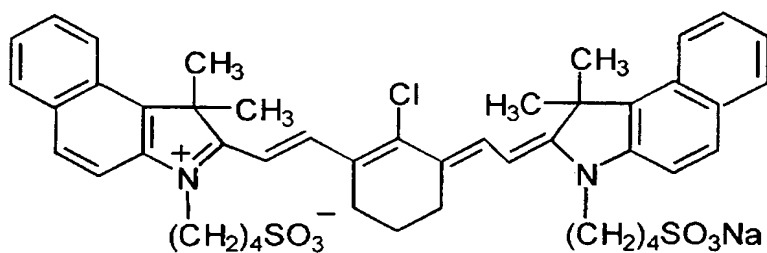
(IR-8)



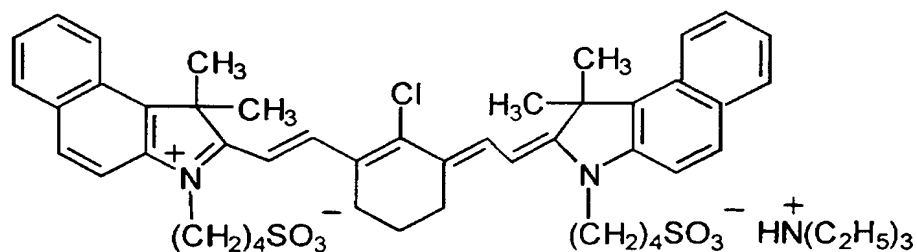
(IR-9)



(IR-10)



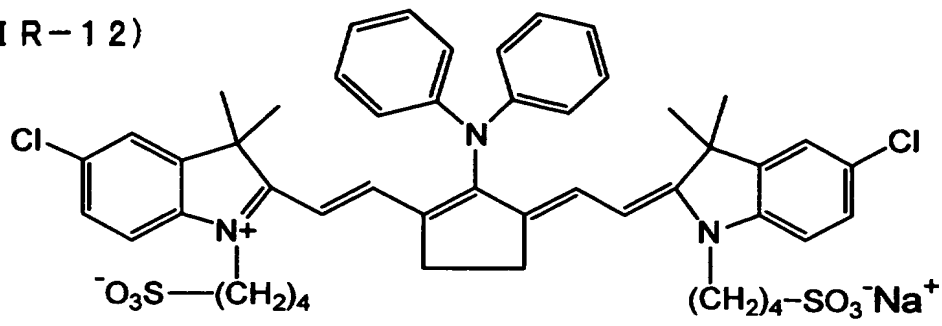
(IR-11)



【0090】

【化 18】

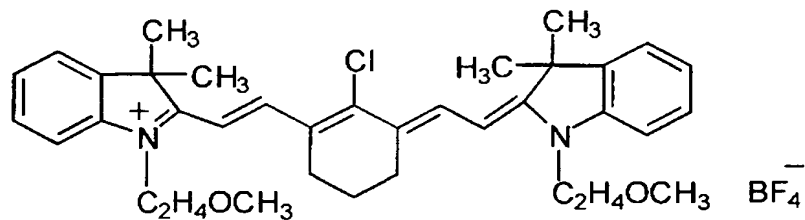
(IR-12)



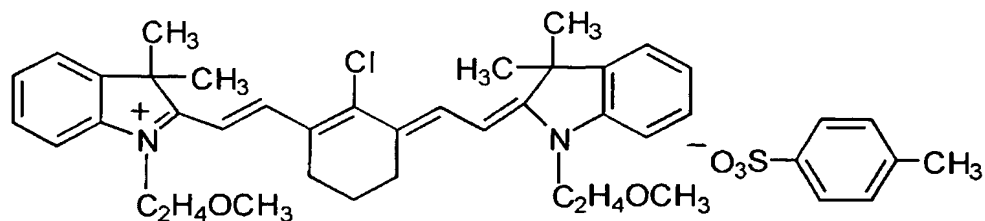
【0091】

【化 19】

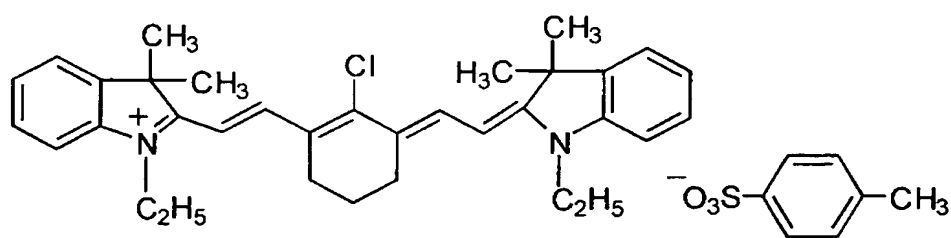
(IR-21)



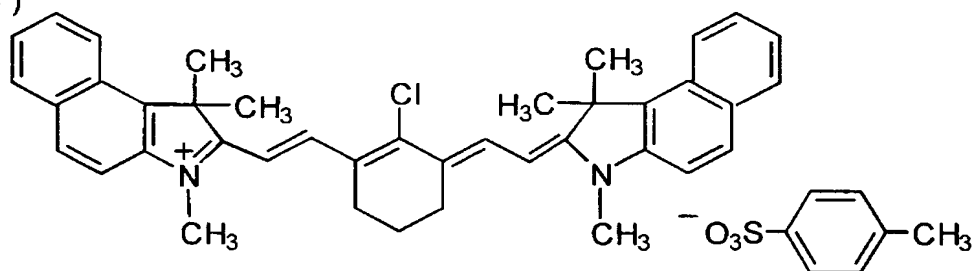
(IR-22)



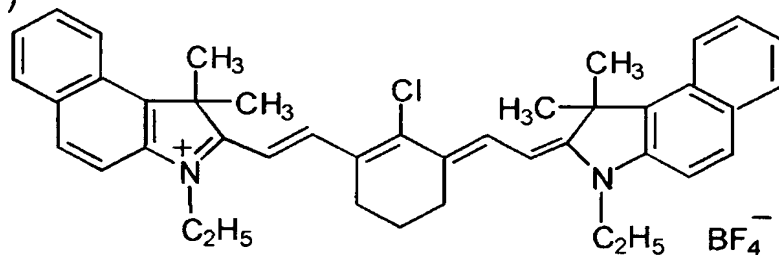
(IR-23)



(IR-24)



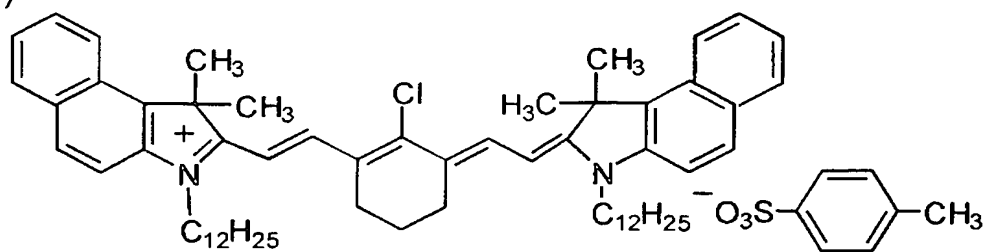
(IR-25)



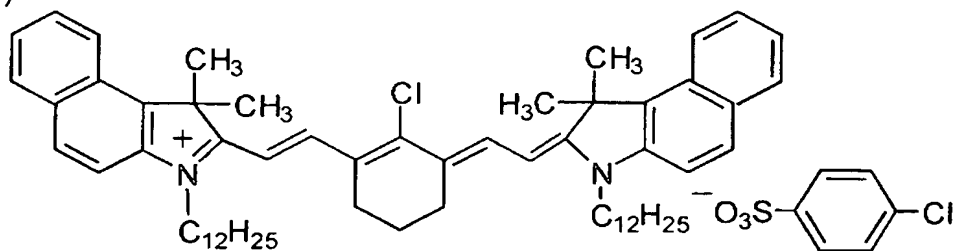
【0092】

【化 20】

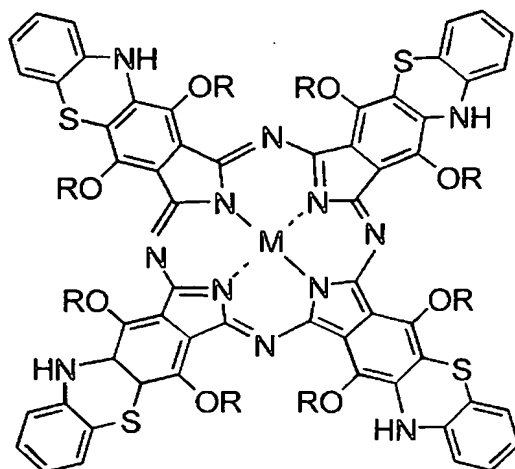
(IR-26)



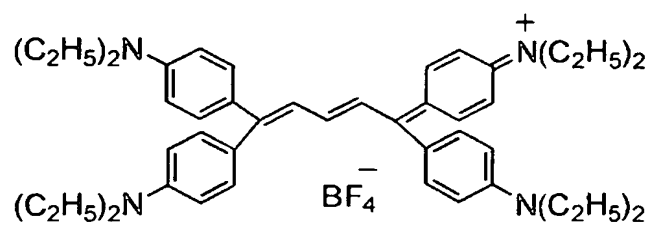
(IR-27)



(IR-28) M=VO, R=i-C₅H₁₁



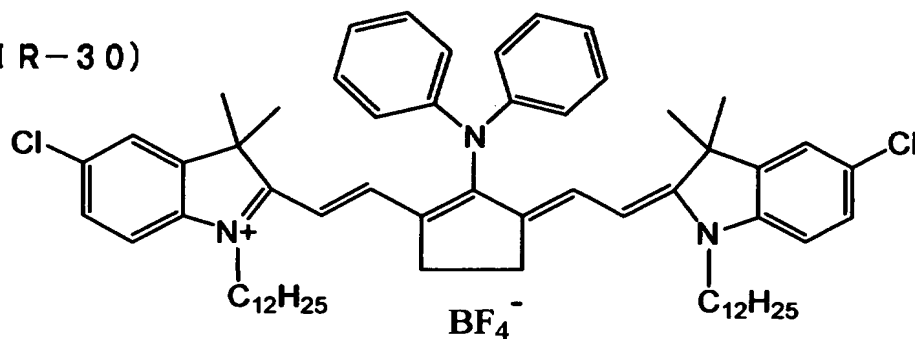
(IR-29)



【0093】

【化 21】

(1R-30)



【0094】

光熱変換剤の添加割合は、画像形成層固形分の1～50質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましい。これらの範囲で、画像形成層の膜強度を損なうことなく、良好な感度を得られる。

【0095】

(その他の添加物)

本発明の画像形成層には、機上現像性や画像形成層自体の皮膜強度向上のため親水性樹脂を含有させることができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。また、親水性樹脂は、マイクロカプセルに内包される親油性化合物が有する反応性基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、反応性基と反応する基を有することが好ましい。例えば、親油性化合物がビニルオキシ基又はエポキシ基を有する場合は、親水性樹脂としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基などを有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する親水性樹脂が好ましい。

【0096】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、ソヤガム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のホモポリマー及びコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸のホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

【0097】

上記親水性樹脂の画像形成層への添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0098】

また、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が機上現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(β-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr 塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

【0099】

本発明の画像形成層は、前記熱反応基の反応を開始又は促進する反応促進剤を含有することができる。また、反応促進剤は、酸又はラジカルを発生するため、発生した酸又はラジカルで変色する染料と組み合わせて焼き出し系を形成できる。かかる反応促進剤としては、公知の酸前駆体、酸発生剤、熱ラジカル発生剤と呼ばれる化合物が好適なものとして挙げられる。例えば、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、焼き出し画像形成用の酸発生剤、マイクロレジスト等に使用されている酸発生剤等が挙げられる。

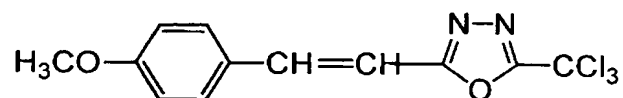
【0100】

より具体的には、特開2002-29162号、特開2002-46361号、特開2002-137562号等の各公報に記載のトリハロメチル置換ヘテロ環化合物に代表される有機ハロゲン化合物、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、オニウム塩(例えばヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩など)を挙げることができる。またこれらの酸又はラジカルを発生する基又は化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることもできる。以下に化合物例を挙げるが、これらに限定されない。

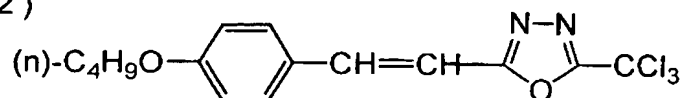
【0101】

【化 2 2】

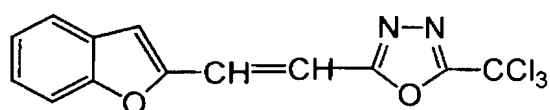
(A-1)



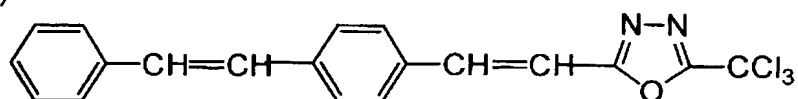
(A-2)



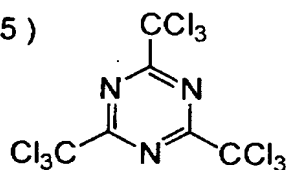
(A-3)



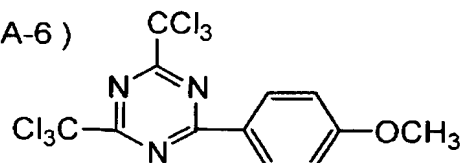
(A-4)



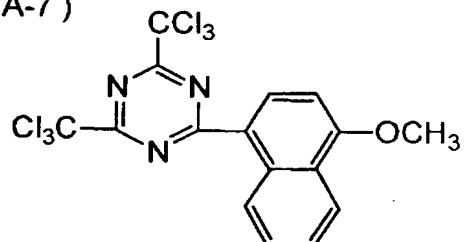
(A-5)



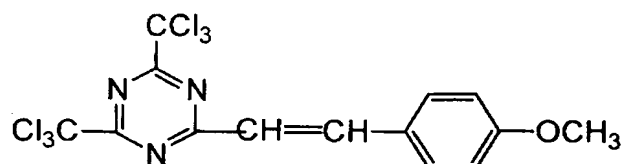
(A-6)



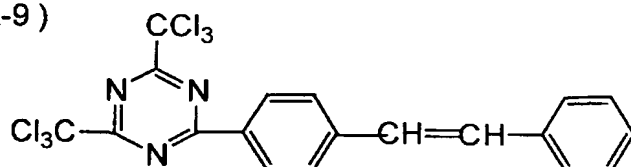
(A-7)



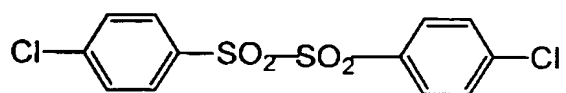
(A-8)



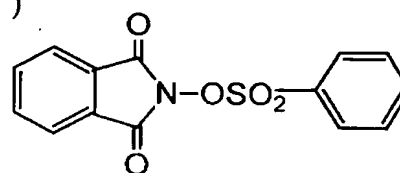
(A-9)



(A-10)



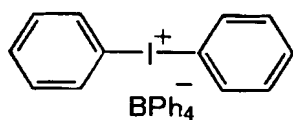
(A-11)



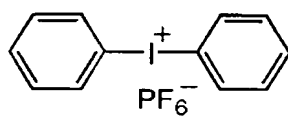
【0102】

【化 2 3】

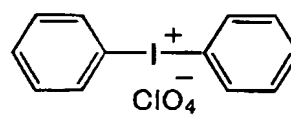
(AI-1)



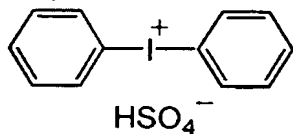
(AI-2)



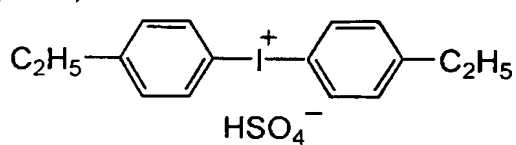
(AI-3)



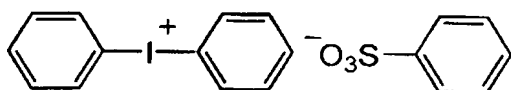
(AI-4)



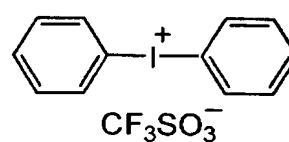
(AI-5)



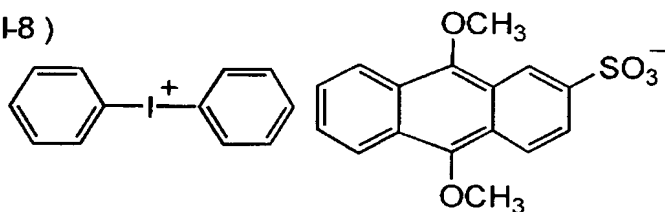
(AI-6)



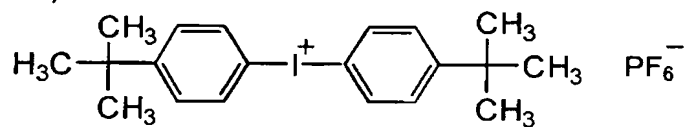
(AI-7)



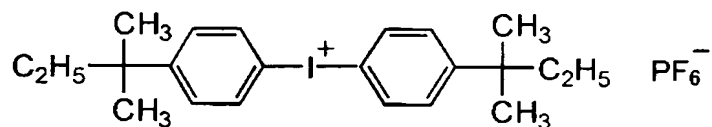
(AI-8)



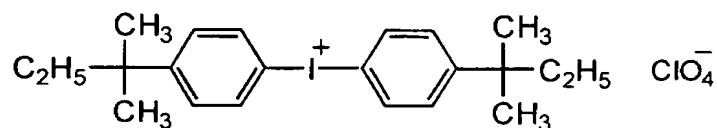
(AI-9)



(AI-10)



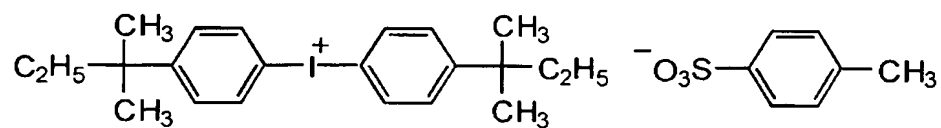
(AI-11)



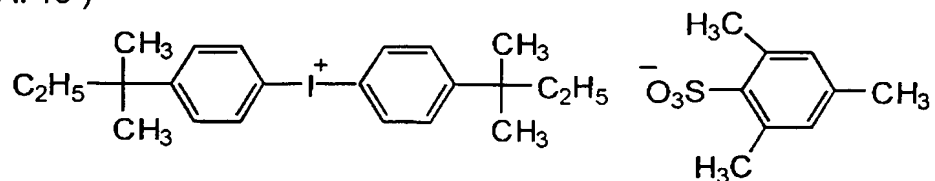
【 0 1 0 3 】

【化 2 4】

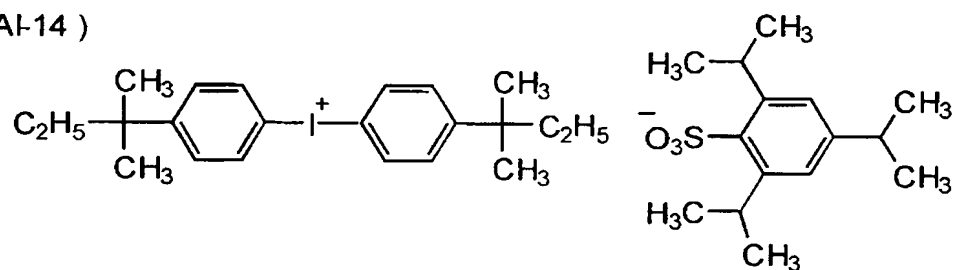
(A1-12)



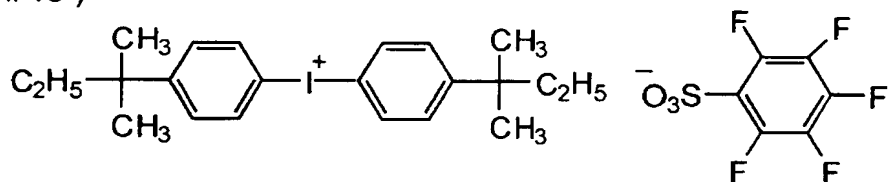
(A1-13)



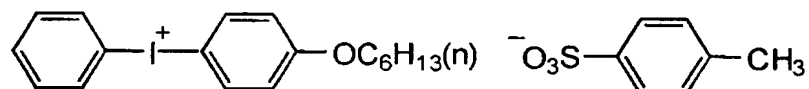
(A1-14)



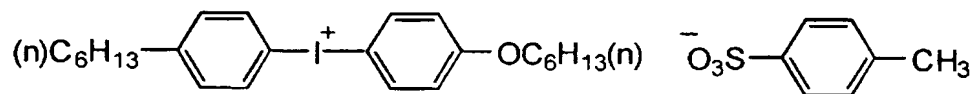
(A1-15)



(A1-16)



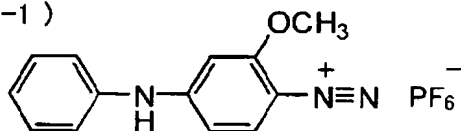
(A1-17)



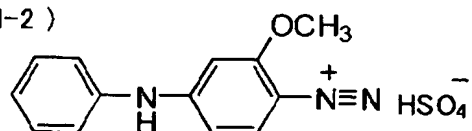
【0104】

【化 25】

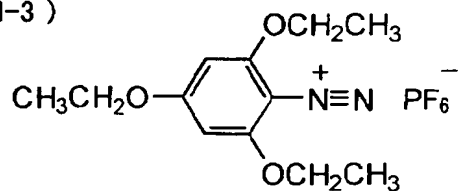
(AN-1)



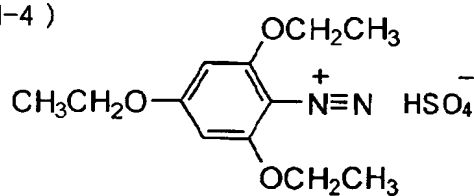
(AN-2)



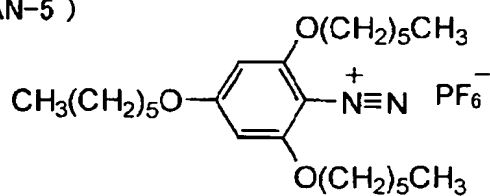
(AN-3)



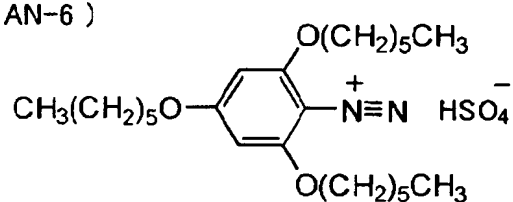
(AN-4)



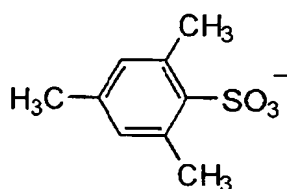
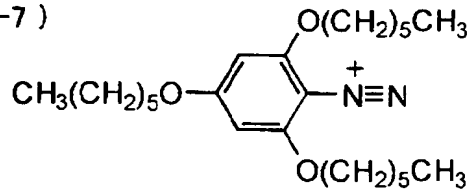
(AN-5)



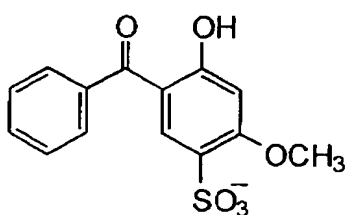
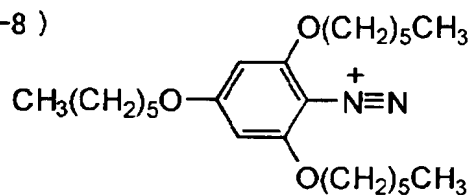
(AN-6)



(AN-7)



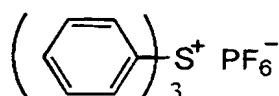
(AN-8)



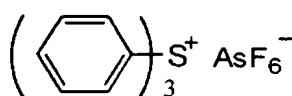
【0105】

【化 26】

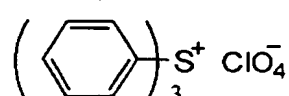
(AS-1)



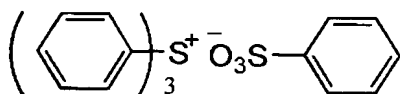
(AS-2)



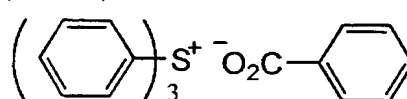
(AS-3)



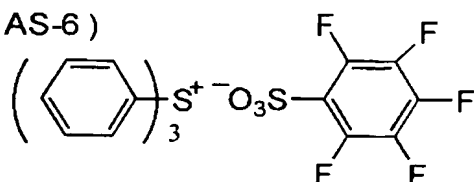
(AS-4)



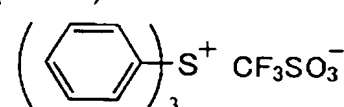
(AS-5)



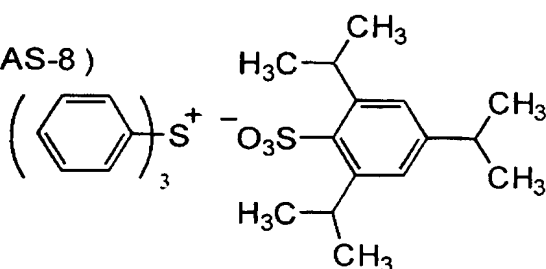
(AS-6)



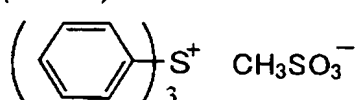
(AS-7)



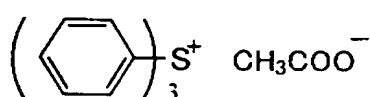
(AS-8)



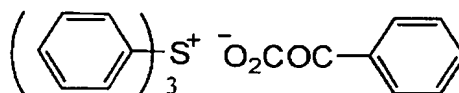
(AS-9)



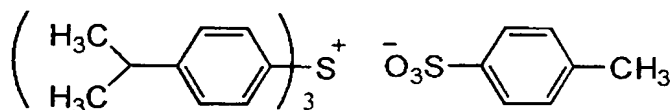
(AS-10)



(AS-11)



(AS-12)



【0106】

上記反応促進剤は2種以上を組み合わせることもできる。また、反応促進剤の画像形成層への添加は、画像形成層塗布液への直接添加でも、マイクロカプセル中に含有させた形での添加でもよい。画像形成層中の反応促進剤の含有量は、画像形成層全固形分の0.01～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0107】

本発明の画像形成層には、焼き出し画像生成のため、酸又はラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0108】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーBOH [保土ケ谷化学(株)製]、オイルブルー#603 [オリエント化学工業(株)製]、オイルピンク#312 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッド5B [オリエント化学工業(株)製]、オイルスカレット#308 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドOG [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドRR [オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502 [オリエント化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土ケ谷化学工業(株)製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン等の染料やp, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

【0109】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7, 8-ベンゾフロオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

【0110】

酸又はラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像形成層固形分に対して0.01~10質量%の割合である。

【0111】

本発明の画像形成層には、さらに必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを画像形成層中マイクロカプ

セル外に添加することができる。この多官能モノマーとしては、マイクロカプセル中に入れられるモノマーとして例示したものをを用いることができる。なかでも好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを挙げることができる。

【0112】

また、本発明においては、画像形成層塗布液の調製中又は保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して0.01~5質量%が好ましい。

【0113】

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像形成層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、画像形成層固形分の0.1~約10質量%が好ましい。

【0114】

また、本発明の画像形成層には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物などが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくても皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。

【0115】

また、無機微粒子の平均粒径は5nm~10 μ mのものが好ましく、より好ましくは10nm~1 μ mである。粒径がこの範囲内で、樹脂微粒子や光熱変換剤の金属微粒子とも親水性樹脂内に安定に分散し、画像形成層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。

【0116】

このような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。無機微粒子の画像形成層への含有量は、画像形成層の全固形分の20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下である。

【0117】

また、本発明の画像形成層には、画像形成層の分散安定性、製版及び印刷性能向上や塗布性の向上のため、特開平2-195356号、特開昭59-121044号、特開平4-13149号の各公報及び特願2001-169731号明細書に記載されているノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性又はフッ素系の界面活性剤を添加することができる。これらの界面活性剤の好適な添加量は、画像形成層全固形物の0.005~1質量%である。

【0118】

さらに、本発明の画像形成層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0119】

本発明の画像形成層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、又は溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、

1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0120】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像形成層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。この範囲より塗布量が少なくなると、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす画像形成層の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0121】

[支持体]

本発明に用いられる支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0122】

該アルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにはアルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。また、DC casting法を用いたアルミニウム鑄塊からのアルミニウム板でも、連続鑄造法による鑄塊からのアルミニウム板であっても良い。しかし、本発明に適用されるアルミニウム板は、従来から公知公用の素材のアルミニウム板をも適宜に利用することができる。

【0123】

本発明で用いられる上記の基板の厚みは0.05 mm～0.6 mm、好ましくは0.1 mm～0.4 mm、特に好ましくは0.15 mm～0.3 mmである。

【0124】

アルミニウム板を使用するに先立ち、表面の粗面化、陽極酸化などの表面処理をすることにより、アルミニウム板表面を高親水性にすると共に、画像形成層との接着性の確保を容易にする。

【0125】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸などの酸を含む電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ（Ra）が0.2～1

． 0 μ m となるような範囲で施されることが好ましい。

【0126】

粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

【0127】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、酢酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1～80 質量% 溶液、液温は 5～70℃、電流密度 5～60 A/dm²、電圧 1～100 V、電解時間 10 秒～5 分の範囲であれば適当である。形成される酸化皮膜量は、1.0～5.0 g/m²、特に 1.5～4.0 g/m² であることが好ましい。

【0128】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままで良いが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開 2001-253181 号や特開 2001-322365 号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

【0129】

上記親水化処理のための好適な親水性化合物として、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基をもつ化合物、糖類化合物、クエン酸、アルカリ金属珪酸塩、フッ化ジルコニウムカリウム、リン酸塩／無機フッ素化合物などが挙げられる。

【0130】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開 2001-199175 号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0131】

本発明においては、画像形成層を塗布する前に、必要に応じて、特開 2001-322365 号公報に記載の、例えばホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層、又は例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、ポリアクリル酸などの含有する有機下塗層が設けることができる。また、この下塗層には、前記赤外線吸収色素を含有させることができる。

【0132】

[オーバーコート層]

本発明の感熱性平版印刷版においては、保存時の親油性物質による汚染や取り扱い時の手指の接触による指紋跡汚染等から親水性画像形成層表面を保護するため、画像形成層上に、特開 2001-162961 号公報に記載のアラビアガム、ポリアクリル酸、繊維素誘導体などの水溶性樹脂を含有するオーバーコート層を設けることができる。

【0133】

また、本発明においては、表面上に水滴を置いたときの水の接触角（空中水滴接触角）が、親水性画像形成層の接触角よりも大きい疎水性オーバーコート層も好適である。

この疎水性オーバーコート層に用いられる有機高分子化合物としては、例えばポリブテン、ポリブタジエン、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ナイロン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂

、フェノキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、アルキルフェノールのアルデヒド縮合樹脂、アセタール樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系樹脂及びこれらの共重合樹脂等が挙げられる。

【0134】

上記のオーバーコート層には、感度を向上させるため光熱変換剤を含有させることができる。また、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を、疎水性オーバーコート層の場合はフッ素系界面活性剤を添加することができる。さらに、上記オーバーコート層には、積み重ね保存時のプレート間のくっつきを防止するため、特開 2001-341448 号公報記載のフッ素原子及びケイ素原子のうちいずれかを有する化合物を含有することができる。

【0135】

本発明のオーバーコート層の厚みは、0.1～4.0 μm が好ましく、0.1～1.0 μm がより好ましい。この範囲内で、印刷機上でのオーバーコート層の除去性を損なうことなく、親油性物質による画像形成層の汚染を防止できる。

【0136】

[製版及び印刷]

本発明の感熱性平版印刷版は、印刷に先立って、熱により画像（潜像）が形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられる。なかでも、波長 700～1200 nm の赤外線を放射する半導体レーザー、YAG レーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好ましい。

【0137】

潜像形成された本発明の感熱性平版印刷版は、それ以上の処理なしに印刷機に装着することができる。インキと湿し水を用いて印刷を開始すると、未露光部の画像形成層が除去され、露光部にインキが着肉して印刷が開始される。

【0138】

また、本発明の感熱性平版印刷版は、印刷機の版胴上に取り付けた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、続いて機上現像し、印刷するシステムにも用いられる。

【実施例】

【0139】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0140】

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体（三井武田ケミカル（株）製タケネート D-110N、マクロカプセル壁材）40 g、ビスフェノール A のビス（ビニルオキシエチル）エーテル 13 g、光熱変換剤（本明細書記載の IR-26）5 g、クリスタルバイオレットラクトン（東京化成工業（株）製）2 g、パイオニン A41C（竹本油脂（株）製）0.1 g を酢酸エチル 60 g に溶解した。水相成分として PVA205（（株）クラレ製ポリビニルアルコール）の 4% 水溶液 120 g を調製した。油相成分及び水相成分を、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 10 分間乳化した。その後水を 40 g 添加し、室温で 30 分さらに 40℃ で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は 25 質量% であり、平均粒径は 0.4 μm であった。

【0141】

(マイクロカプセル (2) の合成)

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体（三井武田ケミカル（株）製タケネート D-110N、マクロカプセル壁材）40 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（日本化薬（株）製 SR399E）13 g、光熱変換剤（本明細書記載の IR-26）5 g、3-（N,N-ジエチルアミノ）-6-メチ

ルー7-アニリノフルオラン（山本化成（株）製 ODB）2 g、パイオニン A41C（竹本油脂（株）製）0.1 g を酢酸エチル 60 g に溶解した。水相成分として PVA205（（株）クラレ製ポリビニルアルコール）の 4% 水溶液 120 g を調製した。油相成分及び水相成分を、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 10 分間乳化した。その後水を 40 g 添加し、室温で 30 分さらに 40℃ で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は 25 質量% であり、平均粒径は 0.35 μm であった。

【0142】

（マイクロカプセル（3）の合成）

油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体（三井武田ケミカル（株）製 タケネート D-110N、マクロカプセル壁材）10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製 SR444）5.6 g、反応促進剤（本明細書記載の AS-1）0.3 g、光熱変換剤（本明細書記載の IR-30）0.15 g、パイオニン A41C（竹本油脂（株）製）0.12 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA205（（株）クラレ製ポリビニルアルコール）の 4% 水溶液 37.5 g を調製した。油相成分及び水相成分を、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 10 分間乳化した。その後水を 25 g 添加し、室温で 30 分さらに 40℃ で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は 20 質量% であり、平均粒径は 0.25 μm であった。

【0143】

（アルミニウム支持体の作成）

99.5 質量% アルミニウムに、銅を 0.01 質量%、チタンを 0.03 質量%、鉄を 0.3 質量%、ケイ素を 0.1 質量% 含有する JISA1050 アルミニウム材（熱伝導率 0.48 cal/cm \cdot sec \cdot °C）の厚み 0.24 mm 圧延板を、400 メッシュのパミストーン（共立窯業製）の 20 質量% 水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6, 10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを 15 質量% 水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム 4.5 質量% 含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が 5 g/m² になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1 質量% 硝酸で中和し、次に 0.7 質量% 硝酸水溶液（アルミニウム 0.5 質量% 含有）中で、陽極時電圧 10.5 ボルト、陰極時電圧 9.3 ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比 $r=0.90$ 、特公昭 58-5796 号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて 160 クロウン/dm² の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。水洗後、35℃ の 10 質量% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が 1 g/m² になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50℃、30 質量% の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

さらに、35℃ の硫酸 20 質量% 水溶液（アルミニウム 0.8 質量% 含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度 13 A/dm² で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量 2.7 g/m² とした。この支持体を水洗後、70℃ のケイ酸ナトリウムの 0.2 質量% 水溶液に 30 秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。

【0144】

実施例 1

上記支持体上に、下記組成の画像形成層塗布液（1）をバー塗布した後、70℃、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.8 g/m² の画像形成層を形成して感熱性平版印刷版を得た。

【0145】

画像形成層塗布液（1）

- ・ 水 100 g
- ・ マイクロカプセル（1）（固形分換算で） 5 g
- ・ 水溶性反応性化合物 {1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

- (東京化成工業(株)製) } 0.5 g
- ・反応促進剤(本明細書記載のA I-7) 0.5 g
- ・フッ素系界面活性剤(大日本インキ化学工業(株)製、
メガファックF-171) 0.05 g

【0146】

このようにして得られた感熱性平版印刷版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力17W、外面ドラム回転数150rpm、版面エネルギー200mJ/m²、解像度2400dpiの条件で露光した後、現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け、EU-3(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール(容量比1/89/10)からなる湿し水と、大日本インキ化学工業(株)製ジオスG墨インキを用い、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行ったところ、問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0147】**実施例2**

実施例1の画像形成層塗布液(1)を、下記組成の画像形成層塗布液(2)に代えた以外は、実施例1と同様にして画像形成層を形成して感熱性平版印刷版を得た。

【0148】**画像形成層塗布液(2)**

- ・水 100 g
- ・マイクロカプセル(2)(固形分換算で) 5 g
- ・水溶性反応性化合物
エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート 0.4 g
(日本化薬(株)製、SR9035、EO付加モル数15、分子量1000)
- ・酸前駆体(本明細書記載のAS-10) 0.5 g
- ・フッ素系界面活性剤
(大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-171) 0.05 g

【0149】

このようにして得られた感熱性平版印刷版を、実施例1と同様に、画像露光、印刷を行ったところ、問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0150】**実施例3～5**

実施例1の画像形成層塗布液(1)中の水溶性反応性化合物1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル0.5gを、実施例3ではポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社油脂化学工業(株)製、エポライト200E、分子量約300)0.3gに、実施例4ではトリメチロールプロパン(EO)nトリアクリレート(サンノブコ(株)製、フォトマー4155)0.3gに、実施例5ではテトラエチレングリコールジビニルエーテル0.5gに代えた以外は、実施例1と同様に実施例3～5の感熱性平版印刷版を得た。次いで、実施例1と同様に、画像露光、印刷を行ったところ、各版材とも問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画

像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0151】

実施例6～11

実施例2の画像形成層塗布液(2)中の水溶性反応性化合物エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートを各々、下表1の化合物に代えた以外は、実施例2と同様に感熱性平版印刷版を得た。次いで、実施例1と同様に、画像露光、印刷を行ったところ、問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0152】

【表1】

表1) 実施例6～11で用いた水溶性反応性化合物

実施例	水溶性反応性化合物
6	ポリエチレングリコールジアクリレート (日本化薬(株)製、SR268、EO鎖長4、分子量302)
7	ポリエチレングリコールジアクリレート (日本化薬(株)製、SR344、EO鎖長9、分子量508)
8	ポリエチレングリコールジアクリレート (日本化薬(株)製、SR610、EO鎖長、15分子量708)
9	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (日本化薬(株)製、SR480、EO付加モル数10、分子量776)
10	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (日本化薬(株)製、SR9036、EO付加モル数30、分子量1656)
11	アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート (ユニケミカル(株)製、ホスマーPE、EO付加モル数4～5、分子量約364)

【0153】

実施例12

実施例2の画像形成層塗布液(2)中に、さらに、水溶性反応性化合物として、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート(ユニケミカル(株)製、ホスマーPE、EO付加モル数4～5、分子量約364)0.2gを添加する以外は、実施例2と同様に平版印刷用原板を得た。次いで、実施例1と同様に、画像露光、印刷を行ったところ、問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0154】

実施例13

実施例1の画像形成層塗布液(1)を、下記組成の画像形成層塗布液(3)に代えた以外は、実施例1と同様にして画像形成層を形成して感熱性平版印刷版を得た。

【0155】

画像形成層塗布液(3)

・水	90g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	10g
・マイクロカプセル(3)(固形分換算で)	5g

・水溶性反応性化合物

エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート 0.2 g
(日本化薬(株)製、SR9035、EO付加モル数15、分子量1000)

・水溶性反応性化合物

アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート
(ユニケミカル(株)製、ホスマーPE、EO付加モル数4~5、分子量約364)

0.2 g

・反応促進剤(本明細書記載のAS-10)

0.5 g

・光熱変換剤(本明細書記載のIR-12)

0.15 g

・フッ素系界面活性剤

0.05 g

(大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-171)

【0156】

このようにして得られた感熱性平版印刷版を、実施例1と同様に、画像露光、印刷を行ったところ、問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0157】

比較例1

実施例1の画像形成層塗布液(1)中の水溶性反応性化合物1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを添加しない以外は、実施例1と同様に感熱性平版印刷版を得た。次いで、実施例1と同様に、画像露光、印刷を行った。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れが見られ、印刷25枚目で地汚れがなくなった。更に印刷を継続したところ、印刷15000枚から画像濃度が低下し始め、インキの供給量を上げる必要が生じた。

【0158】

比較例2

実施例2の画像形成層塗布液(2)中の水溶性反応性化合物エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートを添加しない以外は、実施例2と同様に感熱性平版印刷版を得た。次いで、実施例2と同様に、画像露光、印刷を行った。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れが見られ、印刷25枚目で地汚れがなくなった。更に印刷を継続したところ、印刷15000枚から画像濃度が低下し始め、インキの供給量を上げる必要が生じた。

【0159】

上記の実施例の結果から、水溶性反応性化合物を用いた本発明の感熱性平版印刷版は、機上現像性、汚れにくさ、耐刷性とも良好であることが分かる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 デジタルデータに基づいた赤外線走査露光による画像記録が可能であり、機上現像性に優れ、地汚れが生じにくく、しかも高耐刷の感熱性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 親水性表面を有する支持体上に、反応性基を有する疎水性化合物を内包するマイクロカプセル、光熱変換剤、およびマイクロカプセル外に前記疎水性化合物と反応可能な反応性基を有する水溶性化合物を含有する画像形成層を有する感熱性平版印刷版。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-271377
受付番号	50301125897
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 7月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100105647
【住所又は居所】	東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】	小栗 昌平
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100105474
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】	本多 弘徳
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100108589
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】	市川 利光
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100115107
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】	高松 猛
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100090343
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】	栗宇 百合子
----------	--------



特願 2 0 0 3 - 2 7 1 3 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社